

**Synthese und kryoskopisches Verhalten
einiger Substanzen mit perlschnurartigem
Molekülaufbau**

Heinz Haury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0010

SYNTHESE UND KRYOSKOPISCHES VERHALTEN
EINIGER SUBSTANZEN MIT PERLSCHNURARTIGEM MOLEKÜLAUFBAU

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heinz Haury

aus

Kaiserslautern

April 1958



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1958

Meiner lieben Frau

Diese Arbeit wurde ausgeführt in der Zeit von Januar 1957 bis März 1958 am Organisch-Chemischen Institut der Universität München.

Herrn Prof. Dr. F. Klages möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas und die wertvollen Anregungen im Verlauf der Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Förderung meiner Ausbildung. Ebenso danke ich für die Förderung meiner Ausbildung Herrn Prof. Dr. F. Lynen und Herrn Prof. Dr. E. Wiberg.

INHALT SVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG	1
------------------	---

THEORETISCHER TEIL

I. Synthetische Versuche	3
1. Darstellung halogensubstituierter Malonester	3
2. Darstellung bromsubstituierter Adipinsäureester	5
3. Darstellung aliphatisch-aromatischer bromsubstituierter Malon- und Adipinsäureester	6
4. Kriterien für die Molekülgrösse der synthetisierten Verbin- dungen	8
II. Kryoskopische Vermessung der synthetisierten Substanzen	8

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Synthesen	15
A. Darstellung halogensubstituierter Malonester	15
1. Darstellung des Malonsäure-bis-tribromäthylesters (III) ..	15
2. Darstellung des Dibrommalonsäure-bis-tribromäthyl- esters (I)	15
3. Darstellung des Malonsäure-bis-trichloräthylesters (IV) ..	16
4. Darstellung des Dibrom-malonsäure-bis-trichloräthyl- esters (V)	16
B. Darstellung bromsubstituierter Adipinsäureester	17
5. Darstellung des α, α' -Dibromadipinsäure-bis-tribrom- äthylesters (VII) und des $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetra-brom- adipinsäure-bis-tribromäthylesters (VI)	17
6. Darstellung des Adipinsäure-bis-tribromäthylesters (VIII) ..	17

	Seite
C. Darstellung bromsubstituierter Malonsäure- und Adipin- säurebenzylester	18
7. Darstellung von 3,5-Dibrombenzylalkohol	18
8. Darstellung des Malonsäure-bis-(3,5-dibrom)- benzylesters (IX)	18
9. Darstellung des Dibrommalonsäure-bis-(p-brom)-benzyl- esters (X) und des Dibrommalonsäure-bis-(3,5-dibrom)- benzylesters (XI)	19
10. Darstellung des Adipinsäure-bis-(p-brom)-benzyl- esters (XII)	19
11. Darstellung des Dibromadipinsäure-bis(3,5-dibrom)- benzylesters (XIII)	19
II. Kryoskopische Messungen	20
A. Allgemeines	20
1. Messungen in Benzol	20
2. Messungen in Campher	20
3. Messungen in Bromoform	21
B. Tabellen für die kryoskopisch gefundenen Messwerte	22
1. Halogensubstituierte Malonester	22
2. Bromsubstituierte Adipinsäureester	26
3. Bromierte Benzylester der Malon- und Adipinsäure	29
LITERATURVERZEICHNIS	33

EINLEITUNG

An verschiedenen Cellulose-Derivaten, an Polydepsiden und an bestimmten substituierten Kohlenwasserstoffen wurde die Beobachtung gemacht, dass das nach verschiedenen osmotischen Verfahren ermittelte Molekulargewicht nicht mit dem wirklichen Molekulargewicht übereinstimmt. Die genannten Verbindungen verhalten sich vielmehr so, als ob ihre Ringbausteine selbständige Moleküle oder Bruchstücke davon wären. Dieses anomale Verhalten scheint weitgehend von der Molekülgestalt der betreffenden Verbindung, nicht jedoch von ihrem chemischen Charakter abhängig zu sein.

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen von K. HESS u. M. ULMANN (1) sowie vor allem von F. KLAGES u. Mitarb. (2-8) konnten für den anomalen osmotischen Effekt folgende Gesetzmässigkeiten festgestellt werden:

1. Es müssen mindestens drei schwere, starre Ringbausteine in gerader, unverzweigter Anordnung über Atombrücken miteinander verbunden sein.
2. Die Aneinanderreihung nicht substituierter Bausteine reicht noch nicht aus, um die Anomalie hervorzurufen. Die Benzolkerne oder sonstigen Ringsysteme müssen vielmehr derart mit Substituenten beladen sein, dass das mittlere Bausteingewicht der Verbindung mindestens 1.4mal so schwer ist wie das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Deshalb wurden auch die anomalen osmotischen Effekte nur in Lösungsmitteln wie Dioxan und Eisessig (Mol. -Gew. 88 bzw. 60) nicht aber in Bromoform, Campher oder Chloroform (Mol. -Gew. 253, 152 bzw. 119) ermittelt.
3. Die beobachteten scheinbaren Molekulargewichte stehen immer in einer durch einen einfachen Bruch ausdrückbaren Beziehung zum wirklichen Molekulargewicht. Zur vollständigen Deutung dieses „Perlschnur-Effektes“ (F. KLAGES) ist es notwendig, nach weiteren Gesetzmässigkeiten zu suchen. In der vorliegenden Arbeit, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. KLAGES durchgeführt wurde, sollte daher weiteres experimentelles Material beschafft werden.

Bisher wurde der Anomalie-Effekt nur an Kettenmolekülen festgestellt, die aus ringförmigen Bausteinen bestehen, die durch ein oder mehrere Brückenatome miteinander verbunden sind. Aufgabe dieser Arbeit war es, festzustellen, ob der Effekt noch auftritt, wenn die „Perlen“ nicht aus ringförmigen Bausteinen sondern aus Methyl- oder Methylen-Gruppen bestehen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch schwere Halogenatome ersetzt sind. Mit anderen Worten, es sollte untersucht werden, ob der „Perlschnur-Effekt“ auch bei rein aliphatischen oder gemischt aromatisch-aliphatischen Kettenmolekülen fest-

stellbar ist. An die darzustellenden Verbindungen wurden dabei die folgenden Anforderungen gestellt:

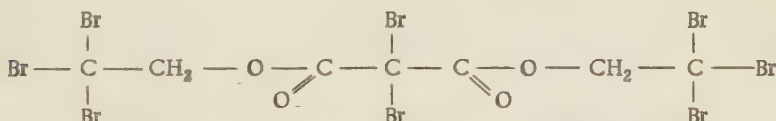
1. Die „Perlen“ sollten durch ein oder mehrere Brückenatome miteinander verbunden sein.
2. Die Verbindungen sollten zur Durchführung der osmotischen Messungen in den normalen Lösungsmitteln auch in der Kälte genügend löslich sein.
3. Zur Vermeidung von Störungen bei den osmotischen Messungen sollten die Substanzen gegen die verwendeten Lösungsmittel und auch gegen Luftsauerstoff beständig sein.
4. Schliesslich sollte für eine sichere Auswertung des beobachteten osmotischen Verhaltens auch eine eindeutige Festlegung der Molekülgrösse möglich sein. Es wurde daher bei allen im Laufe dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen besonderer Wert darauf gelegt, die Molekülgrösse durch nicht osmotische Methoden oder zumindest durch osmotische Messungen in Bromoform, in welchem Lösungsmittel bisher noch niemals ein Anomalie-Effekt beobachtet wurde, eindeutig zu bestimmen.

THEORETISCHER TEIL

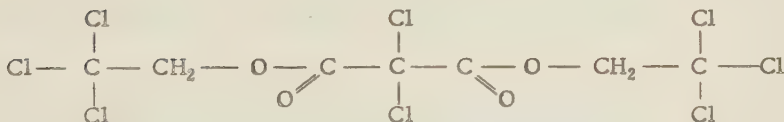
I. Synthetische Versuche

1. Darstellung halogensubstituierter Malonester

Bei früheren Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass die Art der Brückenatome für das Zustandekommen des Anomalie-Effektes keine Rolle zu spielen scheint, und dass auch Verbindungen vom Ester-Typus trotz des relativ hohen Molekulargewichtes der Brückenatome für die Versuchsplanung geeignet sind. Es war zu erwarten, dass derartige Verbindungen in der aliphatischen Reihe verhältnismässig leicht zugänglich sind. Als erstes Modell stellten wir uns daher die Synthese des Dibrom-malonsäure-bis-tribromäthylesters (I) und des Dichlor-malonsäure-bis-trichloräthylesters (II) zur Aufgabe. In diesen Verbindungen würden dann die bromierten C-Atome die Schwerpunkte von jeweils 3 „Perlen“ bilden und das mittlere Bausteingewicht mit 264 (bei I) bzw. 145 (bei II) das der Mehrzahl der bisher untersuchten cyclischen „Perlschnur-Verbindungen“ sogar noch übertreffen.



I

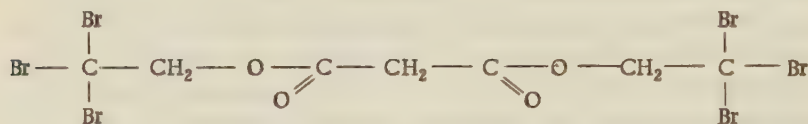


II

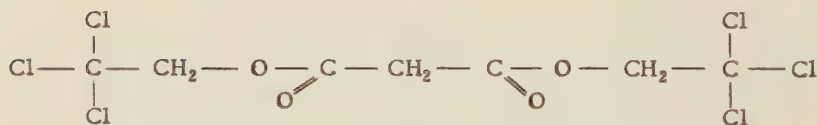
Zunächst wurde versucht, diese Verbindungen nach dem Verfahren von E. FISCHER darzustellen, d. h. Tribromäthylalkohol bzw. Trichloräthylalkohol mit Dibrom- bzw. Dichlormalonsäure unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure als Katalysator zur Reaktion zu bringen. In beiden Fällen misslang der Versuch, da die Reaktionspartner mit Rücksicht auf die geringe Hitzebeständigkeit der substituierten Malonsäure nur mässig erhitzt werden konnten.

Daraufhin wurde versucht, die Methylester der Halogenmalonsäuren mit Trichloräthanol bzw. Tribromäthanol umzuestern. Sie wurden zu diesem Zweck mit wenig Zinkchlorid als Katalysator zum Sieden erhitzt. Der abgespaltene Methylalkohol wurde durch eine Kolonne geleitet und in einer Kühlfalle aufgefangen. Es bildeten sich in beiden Fällen nur geringe Spuren von Methanol, und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnten nur unveränderte Ausgangsprodukte isoliert werden.

Da die beiden genannten Methoden nicht zum Erfolg führten, wurde schliesslich Malonylchlorid mit Tribromäthanol zum Malonsäure-bis-tribromäthylester (III) und mit Trichloräthylalkohol zum Malonsäure-bis-trichloräthylester (IV) umgesetzt.



III

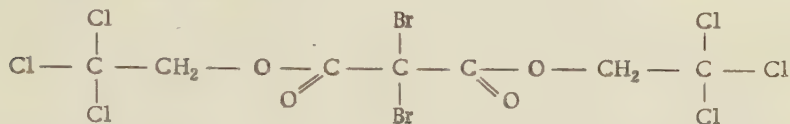


IV

Beide Umsetzungen erfolgten glatt und in annehmbarer Ausbeute. Aus der Verbindung III gelang es ohne weiteres, die Verbindung I durch Bromierung darzustellen.

Dagegen konnte die Verbindung IV weder durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid (gebräuchliches Chlorierungsverfahren für Malonsäure-diäthylester) noch mit elementarem Chlor in die Verbindung II übergeführt werden. Daraufhin wurde versucht, durch Chlorierung von Malonylchlorid das in der Literatur noch nicht beschriebene Dichlormalonylchlorid darzustellen. Dies gelang mit keinem der erwähnten Chlorierungsmittel, auch nicht bei Zusatz von Jod oder Phosphor-trichlorid. Ein weiterer Versuch, von der Dichlormalonsäure aus in Anlehnung an das von H. STAUDINGER u. S. BEREZA (9) für Dibrommalonylchlorid angegebene Verfahren Dichlormalonylchlorid darzustellen, führte zu einem dunklen Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Auch bei dem Versuch, dieses Öl mit Trichloräthylalkohol umzusetzen, entstand kein kristallisierbares Produkt. Der Versuch wurde daraufhin aufgegeben.

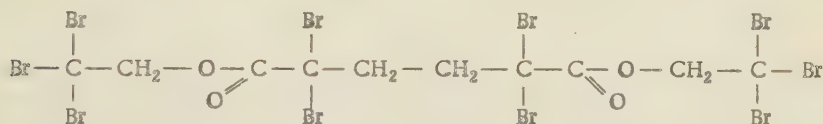
Wegen dieser Misserfolge wurde an Stelle der Verbindung II der Dibrom-malon-säure-bis-trichloräthylester (V) dargestellt, der durch Bromierung der Verbin-dung IV leicht zugänglich war.



V

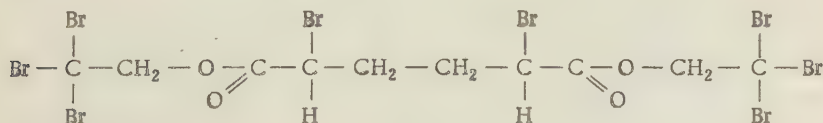
2. Darstellung bromsubstituierter Adipinsäureester

Als Modell eines aliphatischen Kettenmoleküls mit 4 Perlen wurde versucht, den $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrabromadipinsäure-bis-tribromäthylester VI darzustellen.



VI

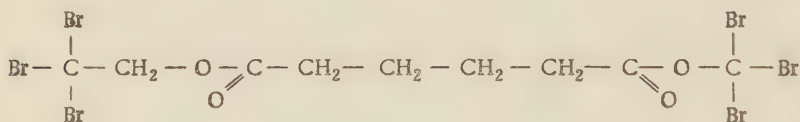
Hierzu wurde Adipinsäuredichlorid in Anlehnung an das relativ scharfe Ver-fahren von E. SCHWENK u. D. PAPA (10) und unter Anwendung eines grossen Brom-Überschusses bromiert. Zur Nachprüfung des erreichten Bromierungsgrades wurde eine Probe des Reaktionsproduktes in Wasser bis zur vollständigen Auflö-sung gekocht. Dabei bildete sich, wie an Hand des Schmelzpunktes festgestellt wurde, nicht die erwartete Tetrabromadipinsäure sondern α, α' -Dibromadipin-säure. Die Bromierung hatte also nur zum disubstituierten Adipinsäuredichlorid geführt. Da Dibromadipinsäuredichlorid schwer zu reinigen ist, wurde das Roh-produkt direkt mit Tribromäthanol zu dem gut kristallisierenden α, α' -Dibrom-adipinsäure-bis-tribromäthylester (VII) weiterverarbeitet.



VII

Bei mehrmaliger fraktionierter Kristallisation gelang es, aus den Mutterlaugen ein Produkt zu isolieren, dessen Schmelzpunkt mit dem des Esters VII nicht identisch war und bei dem die wiederholt durchgeführte Brombestimmung einen Wert erbrachte, der weder auf Tribromäthylalkohol noch auf die Verbindung VII, sondern auf den ursprünglich angestrebten Ester VI zutraf. Nach der Brombestimmung war nur eine sehr geringe Substanzmenge übrig geblieben und es wurde zweimal versucht, aus neuen Ansätzen weitere Mengen zu isolieren. Dies gelang jedoch nicht. Aus den weiteren Reaktionsprodukten konnte allein die Verbindung VII gewonnen werden. Da sich aber herausstellte, dass schon diese sich osmotisch anomal verhielt, wurde auf weitere Versuche zur Gewinnung grösserer Mengen von VI verzichtet.

Dagegen wurde noch der im Adipinsäurerest bromfreie Adipinsäure-bis-tribromäthylester VIII aus Adipinsäuredichlorid und Tribromäthylalkohol dargestellt, um festzustellen, ob eine Bromierung an den Enden der Kette trotz der grossen Zahl unbromierter Brückenatome für das Zustandekommen des Anomalie-Effektes ausreicht.

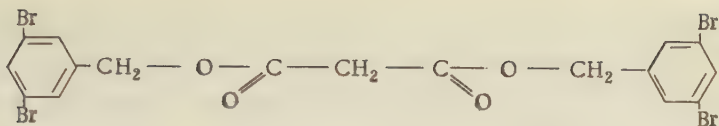


VIII

Um weitere Sicherheit für die Konstitution des Esters VII zu gewinnen, wurde die Verbindung der Ammonolyse unterworfen. Mit wässrigem Ammoniak gelang es weder in der Kälte noch in der Hitze, die Verbindung zu spalten. Aber bei Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung konnten die erwarteten Spaltprodukte Tribromäthylalkohol und Dibromadipinsäurediamid gefunden und durch den mit der Literatur übereinstimmenden Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

3. Darstellung aliphatisch-aromatischer bromsubstituierter Malon- und Adipinsäureester

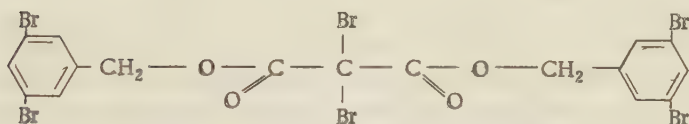
Zur weiteren Sammlung von Erfahrungstatsachen über den Perlschnur-Effekt wurden gemischt aromatisch-aliphatische, bromierte Kettenmoleküle dargestellt, und zwar der Malonsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylester (IX), der Dibrommalonsäure-bis-(p-brom)-benzylester (X), der Dibrommalonsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylester (XI), der Adipinsäure-bis-(p-brom)-benzylester (XII) und der Dibromadipinsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylester (XIII):



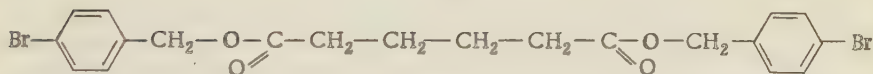
IX



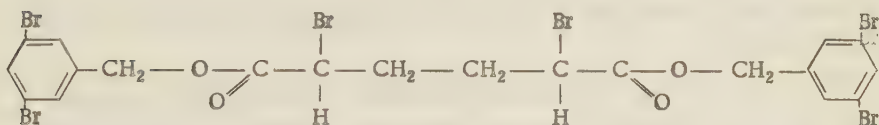
X



XI



XII



XIII

Die Darstellung dieser Verbindungen gelang ohne besondere Schwierigkeiten durch Umsetzung des Säurechlorids mit dem entsprechenden Alkohol. Die Ausbeuten waren allerdings geringer als bei den rein aliphatischen Estern, und es handelte sich um weniger gut kristallisierende Verbindungen. Im einzelnen wurde also IX aus Malonylchlorid und 3,5-Dibrombenzylalkohol, X aus Dibrommalonylchlorid und p-Brombenzylalkohol, XI aus Dibrommalonylchlorid und 3,5-Dibrombenzylalkohol, XII aus Adipylchlorid und p-Brombenzylalkohol und XIII aus Dibromadipylchlorid und 3,5-Dibrombenzylalkohol dargestellt.

Die Verbindungen X und XI konnten weder zur Kristallisation gebracht noch destilliert werden. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, diese Substanzen in genügender Reinheit darzustellen. Sie wurden daher zu den folgenden Messungen nicht herangezogen.

4. Kriterien für die Molekülgrösse der synthetisierten Verbindungen

Das tatsächliche Molekulargewicht der von uns dargestellten 10, zur kryoskopischen Vermessung geeigneten Verbindungen erscheint uns auf Grund der folgenden Punkte absolut gesichert.

1. Die in allen Fällen über einfache Reaktionen und übersichtlich verlaufende Synthese ist nur mit der angenommenen Struktur vereinbar.
2. Der relativ leicht quantitativ zu bestimmende Halogengehalt unterschied sich stets eindeutig von dem der Ausgangsverbindungen und dem eventueller partieller Synthese-Produkte. Auch durch Mischschmelzpunkte konnte das Vorliegen neuartiger Verbindungen, die nicht mit den Ausgangssubstanzen identisch waren, nachgewiesen werden.
3. Sämtliche Verbindungen zeigen bei kryoskopischen Messungen in Bromoform das auf Grund der Synthese erwartete Molekulargewicht. Da der eventuelle Anomalie-Effekt mit einer scheinbaren Molekulargewichts-Erniedrigung einhergeht, und da ausserdem, wie schon mehrfach erwähnt, in Bromoform bisher nur die normalen Molekulargewichte gefunden wurden, können auch diese Werte als Kriterium dafür gewertet werden, dass unsere Synthesen den erwarteten Verlauf genommen haben.
4. In einem Falle konnte schliesslich der richtige Verlauf der Ester-Synthese auch durch aminolytischen Abbau zu Tribromäthylalkohol und dem erwarteten Säureamid bestätigt werden.

II. Kryoskopische Vermessung der synthetisierten Substanzen

Mit Ausnahme der Verbindungen X und XI wurden sämtliche vorgenannten Substanzen in den 3 Lösungsmitteln Benzol, Bromoform und Campher auf ihr osmotisches Verhalten hin untersucht.

Um die Möglichkeit auszuschalten, dass der beobachtete Anomalie-Effekt durch irreversible Substanzänderungen vorgetäuscht wird, wurden die Substanzen aus Benzol in allen Fällen wiedergewonnen und einerseits durch den unveränderten Schmelzpunkt andererseits durch ihr normales osmotisches Verhalten in

Bromoform als identisch mit dem ursprünglichen Material erkannt. Auch reversible Substanzveränderungen, insbesondere Dissoziationsreaktionen, kommen als Ursache des Effektes kaum in Betracht, da bei dem nicht-ionogenen Charakter und der Farblosigkeit der untersuchten Verbindungen weder eine elektrolytische noch eine Radikaldissoziation möglich erscheint. Daher muss der im folgenden beschriebene Anomalie-Effekt als wirklich vorhanden angesehen werden.

Die erhaltenen Messwerte sind in den Tabellen am Schlusse des experimentellen Teils im einzelnen aufgeführt. In den Abbildungen 1-10 sind sie in einem $\log \Delta T / \log c$ -Diagramm zusammengestellt. Dieses Schema bietet den Vorteil, dass sich die Gefrierpunktsdepressionen für die verschiedenen Molekulargewichtsstufen auf jeweils um 45° gegen die Abszisse geneigten Geraden anordnen.

Die erzielten Versuchsergebnisse lassen sich zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Wie aus den Abbildungen 1-10 und aus Tab. 1 (Seite 10), in der die Messergebnisse nochmals kurz zusammengefasst sind, hervorgeht, zeigen sämtliche synthetisierten Substanzen in Benzol als Lösungsmittel den Perlschnur-Effekt. Die Abweichungen der beobachteten Gefrierpunktsdepression von der für das wirkliche Molekulargewicht erwarteten liegen häufig über 0.03° und betragen in einem Falle sogar 0.117° . Der Effekt liegt also weit ausserhalb jeder experimentellen Fehlergrenze. Damit ist das eine Ziel der Arbeit erreicht und eindeutig nachgewiesen, dass nicht unbedingt die Aneinanderreihung von Ringbausteinen erforderlich ist, sondern dass der anomale Effekt auch zustande kommt, wenn die Massenzusammenballung in den Perlen auf engstem Raume geschieht.

2. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen von F. KLAGES u. Mitarb. (2-8) wurde festgestellt:

a) Alle 10 untersuchten Verbindungen verhalten sich in Benzol anomal und in Bromoform normal. Dies ist verständlich; denn nach der Hypothese von KLAGES u. Mitarb. soll der Anomalie-Effekt eintreten, wenn das Bausteingewicht mindestens das 1.4fache des Molekulargewichtes des Lösungsmittels beträgt. Bei den Messungen in Benzol liegen die Bausteingewichte, wie aus Tab. 1 hervorgeht, zwischen 121 und 264; das Bausteingewicht beträgt das 1.6 bis 3.4fache des Molekulargewichtes des Lösungsmittels. Bei den Messungen in Bromoform (Tab. 2, Seite 10) dagegen erreicht das Bausteingewicht nicht einmal das 1.1fache des Mol.-Gew. des Lösungsmittel. Es liegt in vielen Fällen sogar erheblich darunter.

Tabelle 1 Überblick über die Messergebnisse in Benzol (Mol. -Gew. 78)
als Lösungsmittel

Sub- stanz	Mol. - Gew. ber.	Gefundene Mol. -Gew. -Stufen in den Konz. -Bereichen				Baustein- gewicht	Baustein-Gew. Lösungsm. -Gew.
		0. 1	0. 1-0. 5	0. 5-1. 0	1. 0		
I	792	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	264	3. 4
III	634	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-	211 (317)	2. 7 (4. 1)
IV	367	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	122 (184)	1. 6 (2. 3)
V	525	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	-	175	2. 2
VI	991	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	-	-	248	3. 2
VII	834	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	209	2. 7
VIII	676	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	-	169 (338)	2. 2 (4. 3)
IX	600	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	200 (300)	2. 6 (3. 8)
XII	484	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	-	121 (242)	1. 6 (3. 1)
XIII	800	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	-	200	2. 6

Tab. 2 Überblick über die Messergebnisse in Bromoform (Mol. -Gew. 253)
als Lösungsmittel

Substanz	I	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	XII	XIII
Mol. -Gew. ber.	792	634	367	525	991	834	676	600	484	800
Baustein-Gew.	264	211	122	175	248	209	169	200	121	200
Baustein-Gew. Lösungsm. -Gew.	1. 0	0. 8	0. 5	0. 7	1. 0	0. 8	0. 6	0. 8	0. 5	0. 6

Abb. 1

Substanz I in Benzol

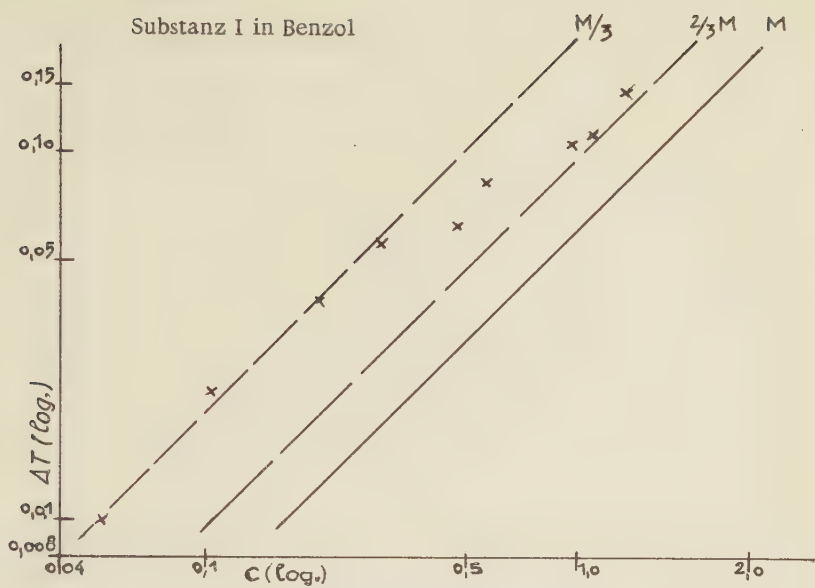


Abb. 2

Substanz III in Benzol

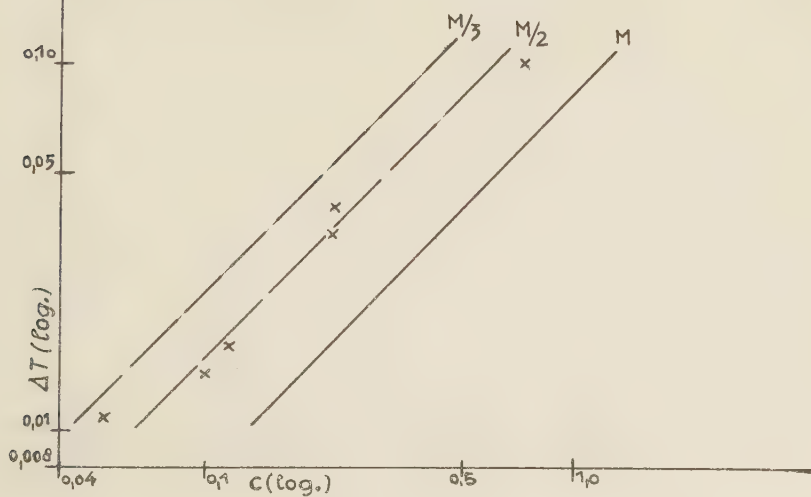


Abb. 3

Substanz IV in Benzol

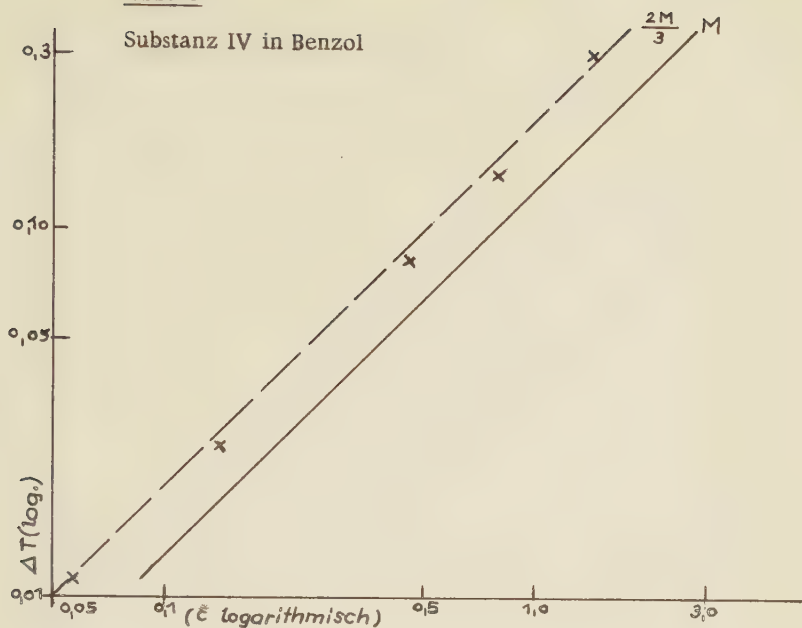


Abb. 4

Substanz V in Benzol

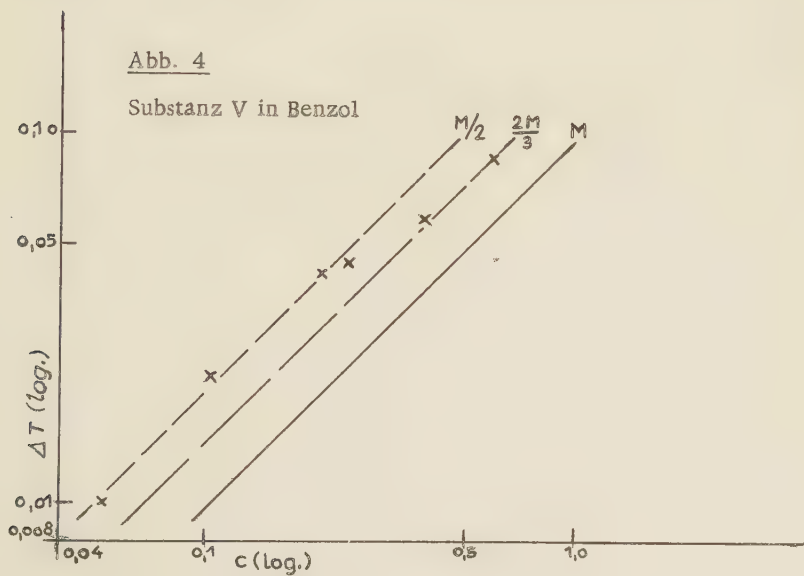


Abb. 5

Substanz VI in Benzol

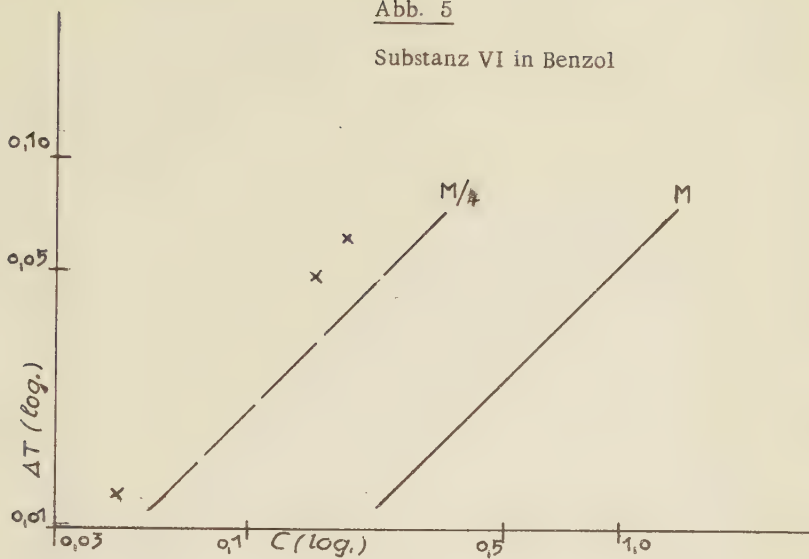


Abb. 6

Substanz VII in Benzol

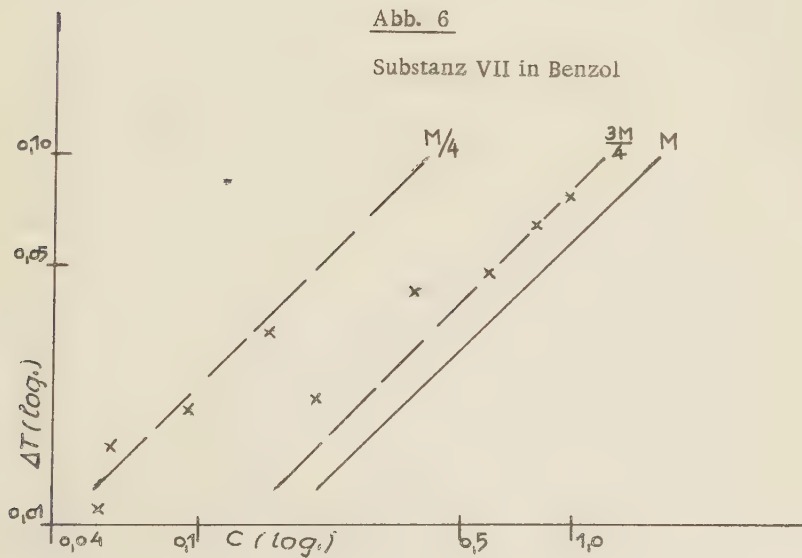


Abb. 7

Substanz VIII in Benzol

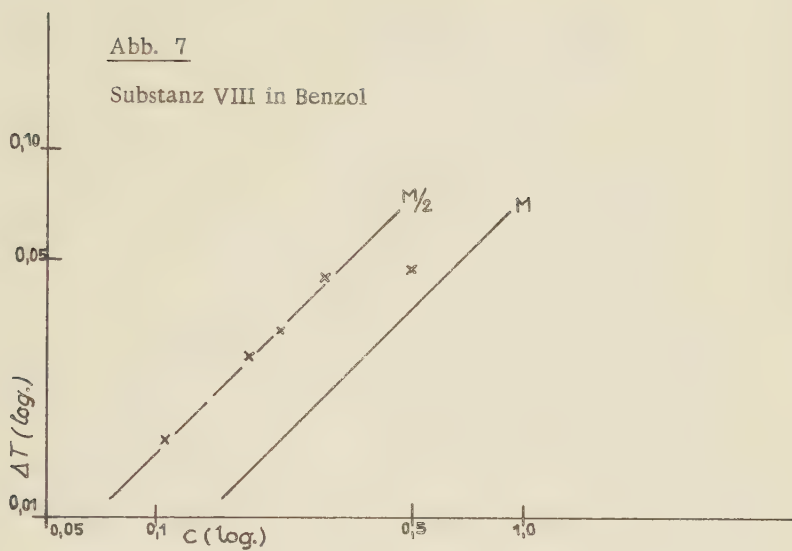


Abb. 8

Substanz IX in Benzol

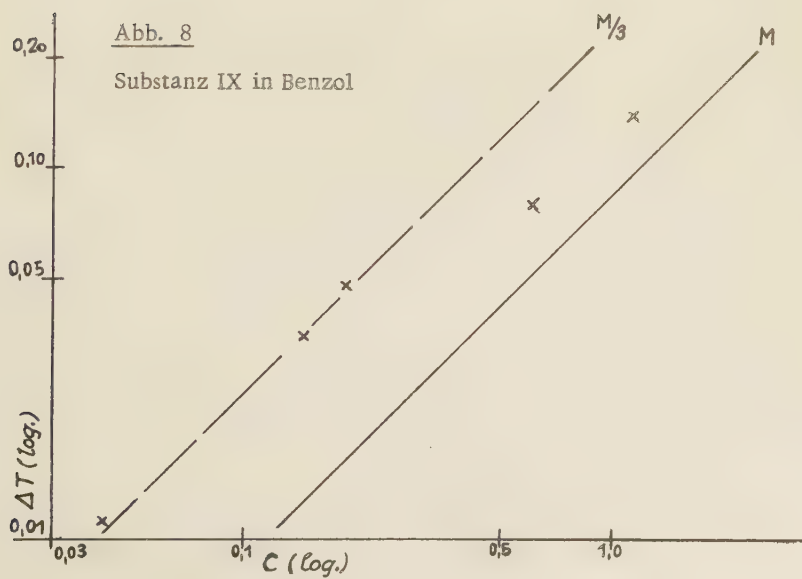


Abb. 9

Substanz XII in Benzol

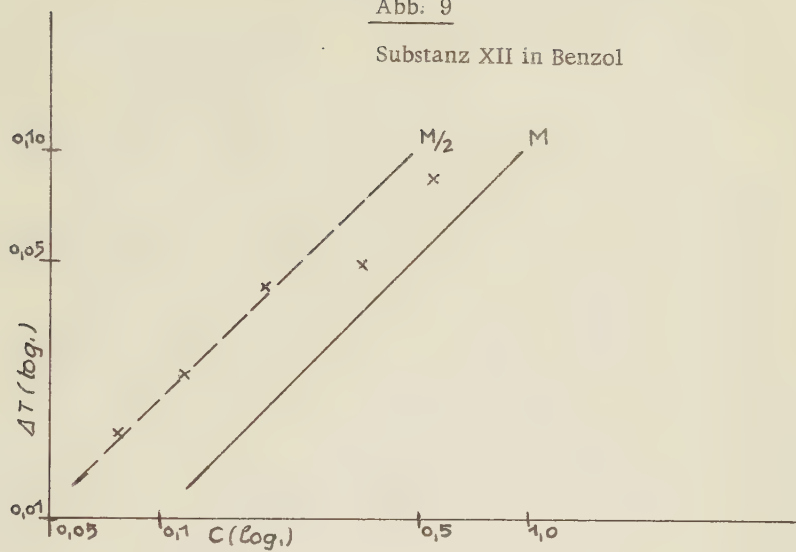
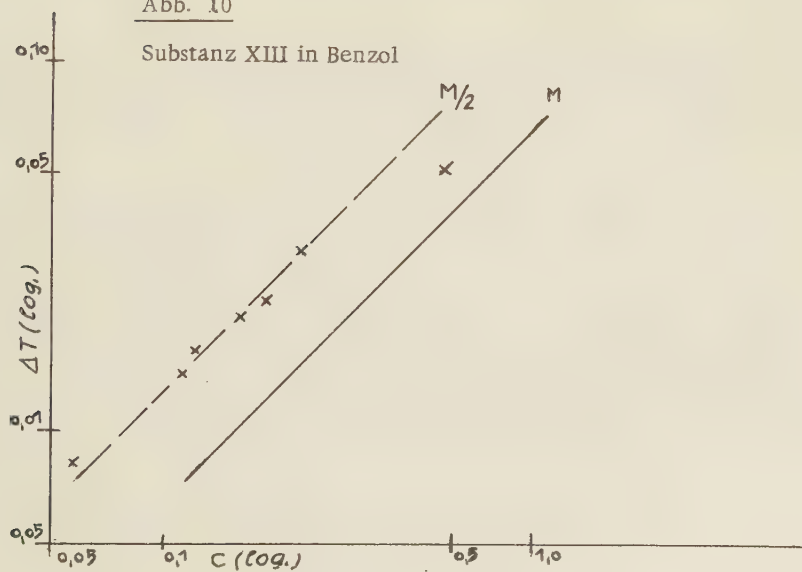


Abb. 10

Substanz XIII in Benzol



b) Die beobachteten, scheinbaren Molekulargewichte stehen auch hier in einer durch einen einfachen Bruch ausdrückbaren Beziehung zum wirklichen Molekulargewicht. Es kommen wie bei den früher untersuchten Verbindungen die Molekulargewichtsstufen $2/3M$, $M/2$ und $M/3$ bei Substanzen mit dreigliedrigen Perlschnurmolekülen sowie $3/4M$, $M/2$ und $M/4$ bei solchen mit viergliedrigen Molekülen vor.

3. Über die früheren Beobachtungen von F. KLAGES u. Mitarb. hinaus konnten die folgenden Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden:

a) Da das durchschnittliche Bausteingewicht unserer stark halogenierten Verbindungen deutlich höher liegt als das der bisher untersuchten Substanzen, musste damit gerechnet werden, dass sie erstmals auch in Campher als Lösungsmittel, d. h. bei der Rastbestimmung, den Perlschnur-Effekt zeigen. Wie die Zusammenfassung der Messergebnisse in Tab. 3 (Seite 12) zeigt, wurde diese Hoffnung erfüllt und wir erhielten mit 2 Ausnahmen ebenfalls eindeutig zu niedrige Molekulargewichte, die in gleicher Weise den normalen Gesetzen des Perlschnur-Effektes gehorchen wie die Versuchsergebnisse in Benzol. Dank der hohen kryoskopischen Konstante des Camphers und der hohen Konzentrationen, mit denen man bei der Rastbestimmung arbeitet, erreicht hier die Abweichung der beobachteten Gefrierpunktsdepression von der für das wirkliche Molekulargewicht berechneten maximal sogar 19° , liegt also wiederum weit ausserhalb jeder experimentellen Fehlergrenze. Gleichzeitig wurde hier mit 20% die bisher höchste Konzentration beobachtet, bei der der Perlschnur-Effekt noch eindeutig auftritt.

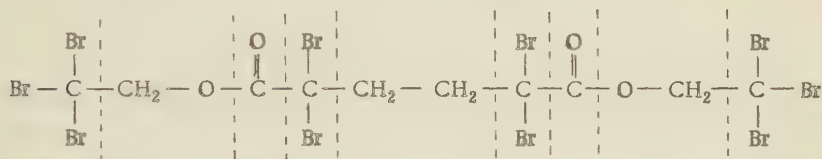
Wiederum in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen beträgt auch bei diesen Messungen in Campher das Verhältnis von mittlerem Bausteingewicht zum Molekulargewicht des Lösungsmittels etwa 1.4, doch kann man keine scharfe Grenze für dieses Verhältnis angeben.

b) In den Verbindungen III, IV, VIII und XII liegen Substanzen vor, die im Sinne der bisherigen Vorstellungen nur aus 2 „Perlen“ aufgebaut sind. Trotzdem sinkt das scheinbare Molekulargewicht sowohl in Benzol als auch in Campher auf die Hälfte des wirklichen ab. Es sieht danach so aus, als ob das bisher ohne Ausnahme gültige Prinzip, dass zum Zustandekommen des Anomalie-Effektes mindestens dreigliedrige Perlschnurmoleküle erforderlich sind, erstmals durchbrochen worden sei, d. h. dass grundsätzlich auch zweigliedrige Perlschnurmoleküle sich osmotisch anomal verhalten können.

Tab. 3 Überblick über die Messergebnisse in Campher (Mol. -Gew. 152)
als Lösungsmittel

Sub- stanz	Mol. - Gew. - ber.	Gefundene Mol. -Gew. -Stufen in den Konz. -Bereichen			Baustein- gewicht	Baustein-Gew. Lösungsm. -Gew.
		6. 0	6 - 10	10. 0		
I	792	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	264	1. 7
III	634	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	211 (317)	1. 4 (2. 1)
IV	367	-	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	122 (184)	0. 8 (1. 2)
V	525	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	175	1. 2
VI	991	-	$1 - \frac{2}{3}$	-	248	1. 6
VII	834	1	1	1	209	1. 4
VIII	676	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	169 (338)	1. 1 (2. 2)
IX	600	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	200 (300)	1. 3 (2. 0)
XII	484	-	1	1	121 (242)	0. 8 (1. 6)
XIII	800	-	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	200	1. 3

c) Im Falle der Verbindung VI nimmt das scheinbare Molekulargewicht deutlich geringere Werte als $\frac{1}{4}$ des wirklichen Molekulargewichtes an und sinkt auf etwa $\frac{1}{5}$ dieses Wertes ab. Hier wäre das Perlschnur-Prinzip also nur dann gewahrt, wenn man die Annahme macht, dass das Molekül 6 sich osmotisch selbständig verhaltende Bausteine enthält. Dies ist nur möglich, wenn im Sinne der punktiert angedeuteten Trennungslinien die Estergruppen, die im allgemeinen nur als Atombrücken zwischen den „Perlen“ fungieren, die Rolle von selbständigen „Perlen“ spielen.



Ähnlich scheint bei Verbindung IX in Benzol, die $\frac{1}{3}$ des wirklichen Molekulargewichtes zeigt, die $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ Gruppe des mittelständigen Malonsäurerestes als selbständige Einheit zu fungieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Synthesen

A. Darstellung halogensubstituierter Malonester

1. Darstellung des Malonsäure-bis-tribromäthylesters (III)

3.5 g frisch destilliertes Malonylchlorid und 14 g Tribromäthylalkohol wurden 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Erkalten kristallin. Es wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert und schmolz nach dem ersten Umkristallisieren bei 84° und nach dem zweiten Umkristallisieren bei 85°.

Ausbeute an Reinprodukt 10 g (= 63.7% d. Th.).

$C_7H_6O_4Br_6$ (M = 633.6)

Ber. % Br 75.68

Gef. % Br 75.68

2. Darstellung des Dibrom-malonsäure-bis-tribromäthylesters (I)

10 g Malonsäure-bis-tribromäthylester (Versuch 1) wurden tropfenweise unter Eiskühlung mit 2.5 g Brom versetzt. Als die heftige Reaktion abgeklungen war, wurde zur Beendigung noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt blieb dann über Nacht stehen und erstarrte zu einem Kristallbrei, der mit kaltem Methanol gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert wurde. Nach einem zweiten Umkristallisieren schmolz die Substanz bei 131°. Dieser Schmelzpunkt konnte durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr erhöht werden.

Ausbeute an Reinprodukt 5 g (= 40% d. Th.)

$C_7H_4O_4Br_8$ M= 791.5)

Ber. % Br 80.78

Gef. % Br 80.91

3. Darstellung des Malonsäure-bis-trichloräthylesters (IV)

7 g frisch destilliertes Malonylchlorid und 15 g Trichloräthylalkohol wurden unter Eiskühlung zusammengegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion, d. h. nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wurde auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt, was nach weiteren 3 Stunden der Fall war. Das Reaktionsprodukt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dagegen liess es sich im Vakuum destillieren und ging bei einem Siedepunkt von 150-153°/ 15 mm über. Das Destillat erstarrte nach längerem Stehen im Kühlschrank und schmolz bei 40. 5°. Dieser Schmelzpunkt konnte durch Umkristallisieren nicht mehr erhöht werden.

Ausbeute an Reinprodukt 8. 2 g (= 44. 5% d. Th.)

$C_7H_5O_4Cl_3$ (M = 366. 9)

Ber. % Cl 57. 99

Gef. % Cl 57. 81

4. Darstellung des Dibrom-malonsäure-bis-trichloräthylesters (V)

42. 9 g Malonsäure-bis-trichloräthylester (IV) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad tropfenweise mit 39 g Brom versetzt. Nach 7stündigem Erhitzen erfolgte Zugabe von weiteren 15 g Brom. Anschliessend wurde weiter erhitzt bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung, was nach insgesamt 14stündigem Erhitzen der Fall war. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Abkühlen kristallinisch und wurde zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert. Erst nach dem dritten Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel war die Substanz rein und schmolz bei 95. 5 bis 96°. Der Ester kristallisierte wie die vorausgehend beschriebenen in grossen farblosen Prismen.

Ausbeute an Reinprodukt 17 g (= 27. 7% d. Th.)

$C_7H_4O_4Br_2Cl_3$ (M = 524. 6)

Ber. % Br 31. 18

Gef. % Br 30. 95

Ber. % Cl 41. 46

Gef. % Cl 41. 21

B. Darstellung bromsubstituierter Adipinsäureester

5. Darstellung des α, α' -Dibromadipinsäure-bis-tribrom-äthylesters (VII) und des $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetra-bromadipinsäure-bis-tribromäthylesters (VI)

36 g Adipylchlorid, 140 g Brom und 60 g Thionylchlorid wurden 10 Stunden und nach Zugabe weiterer 60 g Brom erneut auf dem Wasserbad erhitzt. Nach insgesamt 25 Stunden war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Das überschüssige Brom und das Thionylchlorid wurden im Vakuum abdestilliert und das verbleibende Reaktionsprodukt mit 140 g Tribromäthylalkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten zunächst aus einem Aceton-Methanol-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert. Nach weiterem zweimaligen Umkristallisieren aus Methylenchlorid war die Substanz rein und schmolz bei 123°. Aus den Mutterlaugen wurden noch mehrmals weitere Substanz-Mengen isoliert.

Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 53 g (= 25.7% d. Th.)

$C_{10}H_{10}O_4Br_8$ (M = 833.5)

Ber. % Br 76.70

Gef. % Br 76.54

Aus den Mutterlaugen der Substanz VII konnten 232 mg einer nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid konstant bei 98° schmelzenden Substanz gewonnen werden. Nach der Brombestimmung und der Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform handelte es sich vermutlich um $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetra-bromadipinsäure-bis-tribromäthylester (VI). Die Mischschmelzprobe mit der Substanz VII ergab eine Schmelzpunktsdepression auf 74°.

$C_{10}H_8O_4Br_{10}$ (M = 991.2)

Ber. % Br 80.62

Gef. % Br 80.95

6. Darstellung des Adipinsäure-bis-tribromäthylesters (VIII)

2 g Adipylchlorid und 8 g Tribromäthylalkohol wurden auf dem Wasserbad erhitzt. Im Gegensatz zu den voraus beschriebenen Ester-Synthesen erfolgte hier die Chlorwasserstoffentwicklung nur sehr langsam. Das Reaktionsgemisch wurde daher 9 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Ester fest. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser zeigte er einen Schmelzpunkt von 83°. Eine Mischschmelzprobe mit Tribromäthylalkohol ergab eine Depression auf 52°. Nach dem Umkristallisieren aus einem Aceton-Äther-Gemisch betrug der Schmelzpunkt 92°. Bei einem weiteren Umkristallisieren aus

Methylenchlorid behielt die Substanz diesen Schmelzpunkt bei.

Ausbeute an Reinprodukt 4.7 g (= 49.2% d. Th.).

$C_{10}H_{12}O_4Br_2$ (M = 675.7)

Ber. % Br 70.98

Gef. % Br 71.08

C. Darstellung bromsubstituierter Malonsäure- und Adipin-säurebenzylester

7. Darstellung von 3,5-Dibrombenzylalkohol

Die von S. C. J. OLIVIER (15) beschriebene Darstellung des 3,5-Dibrombenzylalkohols lieferte nur eine geringe Ausbeute. Sie konnte in Anlehnung an eine Vorschrift von F. BODROUX (16) zur Darstellung von p-Brombenzylalkohol wie folgt verbessert werden:

Zu einer Lösung von 26.6 g Bleiglätte in 74.5 g Eisessig wurden 28 g 3,5-Dibrombenzylbromid gegeben, und das Reaktionsgemisch $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde filtriert und der gebildete Essigsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylester aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt und abfiltriert.

Eine kleine Probe dieses in der Literatur noch nicht beschriebenen Esters wurde entnommen und zweimal aus Äther umkristallisiert. Sie schmolz dann konstant bei 90-90.5°. Zur Weiterverarbeitung auf 3,5-Dibrombenzylalkohol wurde der rohe Ester 1 Stunde lang mit 100 ccm 15proz. alkoholischer Kalilauge zum Sieden erhitzt. Der gebildete 3,5-Dibrombenzylalkohol wurde durch Zugabe von viel Wasser ausgefällt und abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 17.2 g (= 76% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff war die Substanz rein und schmolz bei 107°.

Ausbeute an Reinprodukt 9.3 g (= 40.9% d. Th.).

8. Darstellung des Malonsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylesters (IX)

2.2 g 3,5-Dibrombenzylalkohol (Versuch 7) wurden mit 0.56 g Malonylchlorid versetzt und 2 Stunden lang (bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung) auf 110° erhitzt. Bei dem Versuch, den gebildeten Ester aus Methylenchlorid umzukristallisieren fiel zunächst eine geringe Menge überschüssigen 3,5-Dibrombenzylalkohols aus, die auf diese Weise entfernt werden konnte. Anschließend wurde zweimal aus sehr wenig Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die Substanz schmolz dann konstant bei 43°. Der Malonsäure-bis-(3,5-dibrom)-

benzylester bildet farblose Kristalle und ist leicht löslich in Methylenchlorid, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sowie unlöslich in Methanol und Äthanol.

Ausbeute an Reinprodukt 1.4 g (= 56.6% d. Th.)

$C_{17}H_{12}O_4Br_4$ (M = 599.9)

Ber. % Br 53.28

Gef. % Br 53.20

9. Darstellung des Dibrommalonsäure-bis-(p-brom)-benzylesters (X)
und des Dibrommalonsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylesters (XI)

Dibrommalonylchlorid (9) wurde mit p-Brombenzylalkohol (16) 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es bildete sich ein zähes Öl, das nach vergeblichen Kristallisationsversuchen aus Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid und Chloroform der Destillation unterworfen wurde. Es konnte ein Vorlauf aufgefangen werden, der aus überschüssigem p-Brombenzylalkohol bestand. Beim weiteren Erhitzen trat Zersetzung ein. Der Dibrommalonsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylester (XI), der auf die gleiche Weise dargestellt wurde, konnte ebenfalls weder zur Kristallisation gebracht noch destilliert werden.

10. Darstellung des Adipinsäure-bis-(p-brom)-benzylesters (XII)

3.5 g p-Brombenzylalkohol (16) wurden geschmolzen und langsam mit 1.75 g Adipylchlorid versetzt. Nach Schwächerwerden der heftigen Reaktion wurde noch 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete Ester wurde nach dem Erkalten fest. Die Umkristallisation erfolgte zweimal aus Methylenchlorid. Der Schmelzpunkt betrug dann 63-68° und stieg nach dem dritten Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel auf 72-73° an. Durch ein viertes Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde die Substanz farblos, der Schmelzpunkt erhöhte sich jedoch nicht mehr.

Ausbeute an Reinprodukt 2.8 g (= 62.2% d. Th.).

$C_{20}H_{20}O_4Br_2$ (M = 484.2)

Ber. % Br 33.01

Gef. % Br 32.90

11. Darstellung des Dibromadipinsäure-bis-(3,5-dibrom)-benzylesters (XIII)

2.8 g (geringer Überschuss) 3,5-Dibrombenzylalkohol (Versuch 7) wurden geschmolzen und mit 1.6 g Dibromadipylchlorid versetzt. Als die heftige Reaktion

nachliess, wurde zur Beendigung noch 2 Stunden auf 110° erhitzt. Der Ester schmolz nach einem ersten Umkristallisieren aus Methylenchlorid und einem zweiten Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff konstant bei 136° .

Ausbeute an Reinprodukt 2.4 g (= 57.1% d. Th.).

$C_{20}H_{18}O_4Br_8$ (M = 799.8)

Ber. % Br 59.95

Gef. % Br 59.75

II. Kryoskopische Messungen

A. Allgemeines

1. Messungen in Benzol

Das für die Messungen verwendete Benzol wurde in der von H. PANNI (5) beschriebenen Weise gereinigt und zeigte einen Schmelzpunkt von 5.6° . Die ausgefrorene Lösungsmittelmenge bei stets gleichbleibender Unterkühlung um 1° wurde aus der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme berechnet und bei der Berechnung der Konzentrationen berücksichtigt. Als kryoskopische Konstante wurde der Wert 5.07 der Berechnung der Molekulargewichte zugrunde gelegt. Zur Prüfung der Apparatur und der verwendeten Konstanten wurden mehrere Probebestimmungen mit Phenanthren durchgeführt, bei denen sich je nach Konzentration eine Fehlergrenze von 0.5 bis 6% ergab. In 0.1proz. Lösung wurde z. B. der Wert 172.8 gefunden, in 0.2proz. Lösung der Wert 169.0 (ber. 178.2).

Wegen ihrer geringen Löslichkeit in Benzol mussten die meisten Substanzen durch Erwärmen gelöst werden. Bei den von uns angewandten relativ niedrigen Konzentrationen kristallisierte beim anschliessenden Wiederabkühlen, die einmal gelöste Substanz selbst nach mehreren Tagen niemals wieder aus.

Der endgültige, mit Abweichungen von höchstens $\pm 0.002^{\circ}$, mehrere Tage lang reproduzierbare Gefrierpunkt stellte sich je nach Konzentration der Lösung erst nach 2-5 Stunden ein. Es handelt sich um Erscheinungen, die bereits von F. KLAGES u. J. FESSLER (11) sowie F. KLAGES u. H. HAURY (13) beschrieben wurden.

2. Messungen in Campher

Der für die Messungen verwendete Campher wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol und anschliessendes dreimaliges Sublimieren gereinigt. Der Schmelzpunkt

betrug 176.5° (korr.) und liess sich durch erneutes Sublimieren nicht mehr erhöhen. Die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen erfolgte nach Rast. Als kryoskopische Konstante wurde der Wert 40 eingesetzt. Die mit Benzoesäure p. A. vorgenommenen Testbestimmungen ergaben je nach Konzentration eine Fehlergrenze von 1 bis 6%. In 3proz. Lösung wurde z. B. der Wert 129, in 15proz. Lösung der Wert 123 gefunden (ber. 122.12).

3. Messungen in Bromoform

Zunächst wurde nach der von F. KLAGES u. J. FESSLER (11) angegebenen Methode gereinigtes Bromoform mit einem Schmelzpunkt von 7.8° für die Messungen verwendet. Es stellte sich aber heraus, dass das reine Bromoform infolge seiner leichten Zersetzlichkeit für kryoskopische Bestimmungen nicht gut geeignet ist. An hellen Tagen konnte überhaupt kein reproduzierbarer Wert gefunden werden, sondern der Gefrierpunkt sank innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde um 0.01° . Bei künstlicher Beleuchtung und an sehr trüben Tagen konnten Messungen durchgeführt werden. Es musste aber sehr rasch vorgegangen werden, und eine Überprüfung der gefundenen Gefrierpunkte durch mehrmals wiederholtes Auftauen und Wiedereinfrieren, wie sich dies bei Benzol bewährt hatte, war nicht möglich. Eine Apparatur aus Braunglas konnte nicht beschafft werden, hätte auch kaum viel genützt, da sich das reine Bromoform auch im Dunkeln innerhalb weniger Stunden zersetzte und gelb bis orangerot verfärbte, wobei Bromphosgeruch auftrat.

Dem handelsüblichen Bromoform, reinst, DAB 6 ist zur Stabilisierung 1% Äthylalkohol zugesetzt. Versuche mit Zusatz einer geringeren Menge Alkohol eine Stabilisierung zu erreichen, misslangen. Dagegen zeigte sich, dass das handelsübliche Bromoform trotz seines niedrigen Schmelzpunktes (6.1°) zur Durchführung der Messungen ausreichte. Die gefundenen Molekulargewichte liegen allerdings grösstenteils etwas höher als die theoretischen. Die verwendete Konstante von 14.4 müsste also geringfügig erniedrigt werden.

Die Bestimmungen in Bromoform bereiteten zunächst insofern eine gewisse Schwierigkeit, als dieses Lösungsmittel nur um etwa $0.1-0.2^{\circ}$ unterkühlt werden kann und dadurch beim üblichen Abkühlen ohne Rühren einerseits die Menge des ausgefrorenen Lösungsmittels schlecht zu reproduzieren ist, andererseits infolge des Auskristallisierens des Lösungsmittels an der Gefässwand eine Durchmischung von fester und flüssiger Phase und damit die Einstellung einer scharfen Gefrierpunkttemperatur bei der eigentlichen Messung unmöglich gemacht wird. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde, wie schon von F. KLAGES u. H. HAURY (14) beschrieben, auf jede Unterkühlung verzichtet und die Apparatur bei laufendem Rühren an Hand der mit der Stoppuhr bestimmten

Abkühlungsgeschwindigkeit nach Erreichung des Gefrierpunkts noch so lange im Kühlbad gelassen, wie zur Erzielung einer Unterkühlung von 1° erforderlich gewesen wäre. Auf diese Weise wurde jede Kristallabscheidung an den Wänden vermieden, und es wurden bei annähernd gleichen Mengen ausgefrorenen Lösungsmittels von 0.001-0.002 $^\circ$ konstante, reproduzierbare Werte erhalten.

B. Tabellen für die kryoskopisch gefundenen Messwerte

Erläuterungen zu den folgenden Tabellen:

Die Konzentration (Konz.) ist in Gewichtsprozenten angegeben.

Mit ΔT wird die berechnete, mit $\Delta T'$ die gefundene Gefrierpunktsdepression bezeichnet.

M ist das aus der Summenformel berechnete, M' das kryoskopisch gefundene Molekulargewicht.

1. Halogensubstituierte Malonester

Substanz I; M = 791.5

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.051	3.3	10	258
0.106	6.8	22	244
0.201	12.9	39	261
0.288	18.5	56	260
0.472	30.2	63	380
0.675	43.3	84	407
0.971	62.2	107	460
1.062	68.1	109	494
1.397	89.3	143	494

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
9.91	5.0	11.75	337
9.93	5.02	12.5	318
18.73	9.49	20.5	366

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.052	9.5	9	832
0.101	18.4	19	767
0.174	31.7	33	759
0.634	115.5	128	713

Substanz III; $M = 633.6$

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.053	4.2	11	244
0.099	7.9	14	358
0.113	9.0	17	337
0.232	18.6	34	346
0.242	19.4	40	306
0.721	57.6	98	372

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
8.30	5.24	11.0	302
11.00	6.95	14.25	309
11.80	7.45	16.0	295

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.050	11.3	11	655
0.100	22.6	24	600
0.125	28.3	26	632
0.197	44.5	45	630
0.423	95.7	104	585

Substanz IV; $M = 366.9$

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.056	7.7	11	257
0.142	19.6	26	277
0.458	63.2	84	276
0.800	110.2	147	275
1.425	196.5	315	229

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
10.33	11.3	19.0	218
12.32	13.4	21.75	226
12.90	14.2	25.5	204

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.078	30.6	35	321
0.106	41.6	49	311
0.183	71.8	78	337
0.415	163.0	171	349

Substanz V; M = 524.6

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.053	5.1	10	269
0.056	5.4	11	258
0.103	10.0	24	218
0.205	19.8	42	247
0.284	27.4	45	320
0.394	38.0	60	332
0.599	57.8	87	349

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
5.31	4.05	11.25	189
10.71	8.16	23.25	184
14.52	11.05	30.0	193

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.044	12.1	11	576
0.051	14.0	13	564
0.110	30.2	30	528
0.209	57.3	55	547
0.506	138.7	137	532

2. Bromsubstituierte Adipinsäureester

Substanz VI; $M = 991.2$

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.043	2.2	12	181
0.141	7.2	48	149
0.183	9.4	61	152

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
6.51	2.63	2.75	947
9.10	3.68	6.0	607

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.046	6.7	7	947

Substanz VII; M = 833.5

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.054	3.3	11	249
0.058	3.5	16	184
0.091	5.5	20	230
0.151	9.2	33	232
0.207	12.6	23	456
0.378	23.0	42	456
0.600	36.5	48	633
0.801	48.7	65	624
0.996	60.6	78	648

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
5.93	2.84	3.0	791
8.88	4.26	4.5	789
13.65	6.55	7.0	779

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.043	7.4	7	884
0.093	16.1	17	787
0.227	39.2	42	778
0.319	55.0	62	740

Substanz VIII; M = 675.7

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.105	7.9	16	333
0.179	13.5	27	336
0.214	16.1	32	339
0.289	21.8	45	326
0.493	37.2	47	532

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
2.86	1.70	2.75	416
5.62	3.34	4.25	528
8.45	5.02	7.75	436
9.60	5.70	8.00	480
14.88	8.85	10.25	580

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.062	13.2	12	743
0.100	21.4	23	626
0.202	43.2	38	763
0.303	64.8	70	624

3. Bromierte Benzylester der Malon- und Adipinsäure

Substanz IX; M = 599.95

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.042	3.5	11	194
0.146	12.3	35	211
0.187	15.8	48	197
0.603	51.0	80	382
1.163	98.4	142	416

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
6.92	4.60	9.50	291
11.30	7.53	13.25	341
13.00	8.66	15.00	346

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.046	11.0	10	662
0.088	21.1	20	633
0.202	48.5	47	619
0.523	125.4	123	612

Substanz XII; M = 484.2

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.077	8.1	17	230
0.115	12.0	25	233
0.192	20.1	42	232
0.347	36.3	50	352
0.539	56.5	86	318

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
6.68	5.52	6.0	445
11.55	9.55	11.25	412
14.67	12.10	13.0	452

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.050	14.9	15	480
0.098	29.2	29	487
0.200	59.5	58	496
0.297	88.3	84	508

Substanz XIII; M = 799.8

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.057	3.6	8	361
0.114	7.2	14	413
0.122	7.7	16	387
0.160	10.1	20	406
0.187	11.7	22	431
0.236	14.9	30	399
0.579	36.6	50	587

b) in Campher

Konz.	ΔT	$\Delta T'$	M'
6.54	3.27	4.25	615
9.63	4.82	6.75	572
13.72	7.62	9.00	610

c) in Bromoform

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0.058	10.4	10	835
0.100	18.0	17	847
0.185	33.2	33	807
0.293	52.7	55	767

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) K. Hess u. M. Ulmann, A. 498, 77 (1932)
- (2) F. Klages, F. Kircher u. J. Fessler, A. 541 (1939)
- (3) F. Klages, Kolloid. Zschr. 93, 19 (1940)
- (4) F. Klages, E. Mergenthauser u. H. Haury, Chem. Ber. 81, 400 (1948)
- (5) H. Panni, Diplomarbeit, München 1956
- (6) F. Haas, Diplomarbeit, München 1957
- (7) R. Glaser, Dissertation, München 1957
- (8) G. Wendlberger, Dissertation, München 1958
- (9) H. Staudinger u. S. Bereza, B. 41, 4463 (1908)
- (10) E. Schwenk u. D. Papa, J. Am. Chem. Soc. 72, 256 (1948)
- (11) F. Klages u. J. Fessler, A. 541, 25 (1939)
- (12) F. Klages u. K. Möhler, Chem. Ber. 81, 411 (1948)
- (13) F. Klages u. H. Haury, Chem. Ber. 81, 405 (1948)
- (14) F. Klages u. H. Haury, Chem. Ber. 81, 402 (1948)
- (15) S. C. J. Olivier, Rec. Trav. 45, 304 (1926)
- (16) F. Bodroux, Bl. [3] 21, 289 (1899).

LEBENS LAUF

Am 26. Dezember 1918 wurde ich als Sohn des 1942 verstorbenen Oberstudien-
direktors Dr. phil. Jakob Haury und seiner 1922 verstorbenen Ehefrau Céleste,
geb. Kofler in Kaiserslautern geboren. Nach seiner Pensionierung zog mein
Vater mit mir nach München, wo ich von 1928 ab das Wilhelms- und von
1929 bis 1936 das Maximilians-Gymnasium besuchte, das ich mit dem Reife-
vermerk verliess.

Nach Arbeitsdienst und zweijährigem Wehrdienst begann ich im Winter-Seme-
ster 1938/39 mit dem Studium der Chemie an der Universität München. Am
10. Dezember 1939 wurde ich wieder zur Wehrmacht eingezogen, konnte aber
1940/41 noch ein halbes Jahr Studienurlaub erhalten, so dass ich nach einer
Verwundung während eines Lazarett-Aufenthaltes in München im Januar 1944
die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegen konnte. Anschliessend erhielt ich
Forschungsurlaub. Ich konnte daher im November 1944 meine Diplom-Arbeit
abschliessen.

Dann bearbeitete ich als Dissertation Versuche zur Darstellung eines dimeren
oder trimeren Vinylchlorids. Nach der Zerstörung des Instituts im Dezember 1944
arbeitete ich an dem gleichen Thema im Consortium f. elektrochem. Industrie
in München. Diese Tätigkeit musste ich im Juli 1945 infolge des Forschungsver-
botes der Militärregierung beenden. Zunächst in erster Linie zu dem Zweck, an
meiner Dissertation weiterarbeiten zu können, errichtete ich im August 1945
ein eigenes Laboratorium, aus dem sich im Laufe der nächsten Jahre eine che-
misch-pharmazeutische Fabrik entwickelte. Diese Tätigkeit nahm mich durch
wirtschaftliche Schwierigkeiten bald voll in Anspruch.

Erst im Januar 1957 hatte ich meinen Fabrikationsbetrieb soweit aufgebaut, dass
ich mich vollständig der Abfassung einer Dissertation widmen konnte. Da die
Versuche zur Dimerisation von Vinylchlorid erfolglos verlaufen waren und an
diesem aus Gründen der Kriegswichtigkeit übernommenen Thema kein Interesse
mehr vorhanden war, arbeitete ich an dem Thema meiner Diplom-Arbeit weiter.

Ich bin verheiratet und habe 3 Kinder.

